

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 596 360 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93117241.5**

51 Int. Cl.⁵: **C07F 7/18, C08G 18/10,
C08G 18/28**

22 Anmeldetag: **25.10.93**

30 Priorität: **06.11.92 DE 4237468**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Zwiener, Christian, Dr.**
Hittorfstrasse 9
D-50735 Köln(DE)
Erfinder: **Schmalstieg, Lutz, Dr.**
Schnurgasse 45
D-50676 Köln(DE)
Erfinder: **Pedain, Josef, Dr.**
Haferkamp 6
D-51061 Köln(DE)

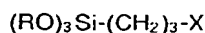
54 **Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisende Verbindungen.**

57 **N-Alkoxysilylalkyl-asparaginsäureester, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von äquimolaren Mengen an Aminoalkylalkoxysilanen mit Malein- oder Fumarsäureestern, sowie ihre Verwendung als Reaktionspartner für organische Polyisocyanate bei der Herstellung von Alkoxysilan- und Harnstoffgruppen aufweisenden Prepolymeren.**

EP 0 596 360 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, Alkoxysilan- und sekundäre Aminogruppen aufweisende Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie die Verwendung der neuen Verbindungen als Reaktionspartner für organische Polyisocyanate bei der Herstellung von Alkoxysilan- und Harnstoffgruppen aufweisenden Prepolymeren.

Hydrolysierbare organofunktionelle Silane sind Schlüsselbausteine zur Verknüpfung der konventionellen Polymerchemie mit der Silikonchemie. Technisch von Bedeutung sind dabei insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



(R = Alkyl, X = funktionelle Gruppe).

Zum einen besitzen derartige Verbindungen hydrolysierbare Silylgruppen, die in Gegenwart von Feuchtigkeit über eine "Silanpolykondensation" vernetzten, zum anderen weisen die Verbindungen andere funktionelle Gruppen X auf, die eine chemische Anbindung an übliche Polymermaterialien ermöglichen (vgl. z.B. Angew. Chem. 98 (1986) 237-253).

Hydrolysierbare funktionelle Silane der genannten Formel bei denen die funktionelle Gruppe X zerewitnoffaktive H-Atome aufweist, sind potentiell geeignet zur Modifizierung von Polyisocyanaten (vgl. z.B. WO 92/05212). Kommerziell verfügbare Produkte für diesen Einsatzzweck enthalten entweder NH₂- und/oder NH-Gruppen oder auch SH-Gruppen.

SH-Gruppen aufweisende Alkoxysilane werden z.B. beschrieben in GB-A-1 102 251, EP-A-00 18 094, DE-A-11 62 818, US-A-3 590 065, 3 849 471, 4 082 790, 4 012 403 oder 4 401 286. Allen SH-Gruppen aufweisenden Alkoxysilanen ist der Mercaptan-typische unangenehme Geruch zueigen, so daß aufgrund verbleibender Restmengen im Polymer eine Geruchsbelästigung resultieren kann.

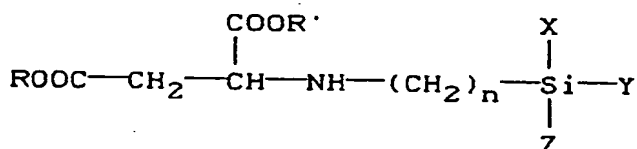
Aminogruppen aufweisende Alkoxysilane werden z.B. beschrieben in J. Org. Chem. 36 (1971), S. 3120, DE-A-1 152 695, 1 271 712, 2 161 716, 2 408 480, 2 521 399, 2 749 316 oder US-A-2 832 754, 2 971 864 oder 4 481 364. Den aminofunktionellen Silanen des Standes der Technik gemeinsam ist der Nachteil einer extrem hohen Reaktivität gegenüber Isocyanatgruppen, so daß sich diese Verbindungen nicht mit Polyisocyanaten wegen Unverträglichkeiten, Inhomogenitäten und extrem hohen Viskositäten der Umsetzungsprodukte umsetzen lassen.

Feuchtigkeitsvernetzbare α -Aminoalkylsilanderivate könne entsprechend den deutschen Offenlegungsschriften 1 812 504 und 1 812 562 hergestellt werden. Aufgrund der aufwendigen Synthese konnten die dort beschriebenen funktionellen Silane jedoch keine technische Bedeutung erlangen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung technisch gut zugänglicher NH-Gruppen aufweisender Alkoxysilane, die nicht mit den Nachteilen des Standes der Technik behaftet sind.

Diese Aufgabe wird mit den erfindungsgemäß zur Verfügung gestellten Alkoxysilan- und NH-Gruppen aufweisenden Verbindungen gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisende Verbindungen der Formel



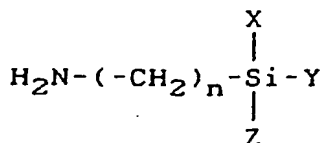
in welcher

R und R' für gleiche oder verschiedene, unterhalb 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inerte organische Reste stehen,

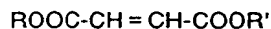
X, Y und Z für gleiche oder verschiedene, unterhalb 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inerte organische Reste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste für eine Alkoxygruppe steht, und

n für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 100 °C äquimolare Mengen an Aminoalkylalkoxysilanen der Formel



und
Malein- oder Fumarsäureestern der Formel



Polyisocyanate bei der Herstellung von Alkoxysilan- und Harnstoffgruppen aufweisenden Prepolymeren.

In den vorstehend genannten Formeln und auch nachstehend haben die Variablen folgende bevorzugte

Bedeutung:

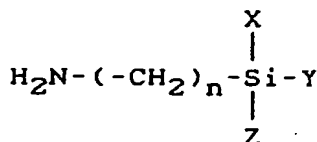
R und R' stehen vorzugsweise für gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt jeweils für Methylreste oder jeweils für Ethylreste.

X steht vorzugsweise für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

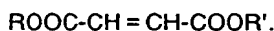
Y und Z stehen vorzugsweise für gleiche oder verschiedene Reste und bedeuten Alkyl- oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

n steht vorzugsweise für 3.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt durch Umsetzung von Aminoalkylalkoxysilanen der allgemeinen Formel



mit Malein- und/oder Fumarsäureestern der allgemeinen Formel



Die Umsetzung primärer Amine mit Malein- bzw. Fumarsäureestern ist aus der Literatur prinzipiell bekannt und wird z.B. beschrieben in EP-A-0 403 921, DE-OS 1 670 812 und DE-OS 2 158 945. In keiner dieser Veröffentlichungen finden sich jedoch Hinweise auf die Reaktion Alkoxysilan-funktioneller Amine mit Malein- bzw. Fumarsäureestern.

Beispiele für geeignete Aminoalkylalkoxysilane sind 2-Aminoethyldimethylmethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan und 3-Aminopropylmethyl-diethoxysilan. 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 3-Aminopropyltriethoxysilan sind besonders bevorzugt.

Beispiele geeigneter Malein- oder Fumarsäureester sind Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäuredi-n-butylester sowie die entsprechenden Fumarsäureester. Maleinsäuredimethylester und Maleinsäurediethylester sind besonders bevorzugt.

Die Umsetzung der Malein- bzw. Fumarsäureester mit den Aminoalkylalkoxysilanen erfolgt innerhalb eines Temperaturbereichs von 0 bis 100 °C, wobei die Mengenverhältnisse in der Regel so gewählt werden, daß die Ausgangsverbindungen im molaren Verhältnis 1:1 eingesetzt werden. Die Umsetzung kann in Substanz oder auch in Gegenwart von Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan durchgeführt werden. Die Mitverwendung von Lösungsmitteln ist jedoch weniger bevorzugt. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener 3-Aminoalkylalkoxysilane mit Mischungen von Fumar- und/oder Maleinsäureestern umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Amino- und Alkoxysilangruppen aufweisenden Verbindungen stellen farblose bis blaßgelb gefärbte Verbindungen dar, die ohne weitere Reinigung zur Modifizierung von Isocyanatgruppen-aufweisenden Verbindungen eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen wertvolle Modifizierungsmittel für Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen zwecks Herstellung von Alkoxysilan- und Harnstoffgruppen aufweisenden Prepoly-

meren dar. Derartige Prepolymere können beispielsweise zur Herstellung von durch "Silanpolykondensation" vernetzbare Dichtstoffe verwendet werden. Bei dieser Verwendung werden die Prepolymere oftmals im Gemisch mit geeigneten Katalysatoren wie beispielsweise Dibutylzinndiacetat eingesetzt. Auch niedermolekulare basische Aminoalkyltrialkoxysilane, wie sie beim erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsmaterial eingesetzt werden, beschleunigen die Aushärtung der Prepolymere und können daher bei der Anwendung der Prepolymere für den genannten Einsatzzweck in katalytischen Mengen mitverwendet werden.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

10 Beispiele

Beispiel 1

N-(3-Triethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester

221,0 g (1,0 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan werden in einer Standard-Rührapparatur vorgelegt. Hierzu tropft man über ca. 4 h bei Raumtemperatur 172,0 g (1,0 Mol) Maleinsäurediethylester. Die exotherme Reaktion wird durch Wasserbadkühlung bei ca. 30 °C gehalten. Man läßt weitere 8 h bei Raumtemperatur nachrühren und erhält eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von ca. 30 mPa.s (23 °C). Die Basentitration zeigt einen nahezu vollständigen Umsatz an. Das Amin-Äquivalentgewicht beträgt ca. 398 g (Theorie: 393 g).

Beispiel 2

25 N-(3-Triethoxysilylpropyl)asparaginsäuredimethylester

221,0 g (1,0 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan werden in einer Standard-Rührapparatur vorgelegt. Hierzu tropft man bei Raumtemperatur über ca. 4 h 144,0 g (1,0 Mol) Maleinsäuredimethylester. Die exotherme Reaktion wird durch Wasserbadkühlung bei ca. 30 °C gehalten. Während der Reaktion setzen sich an der Gefäßwand Kristalle des durch basenkatalysierte Umlagerung aus dem Maleinsäuredimethylester gebildeten Fumarsäuredimethylesters ab, die während der Nachrührzeit von ca. 16 h bei Raumtemperatur abreagieren. Man erhält eine klare farblose Flüssigkeit mit einer Viskosität von ca. 30 mPa.s (23 °C). Das durch Basentitration ermittelte Amin-Äquivalentgewicht beträgt ca. 372 g (Theorie: 365 g).

35 Beispiel 3

N-(3-Triethoxysilylpropyl)asparaginsäuredi-n-butylester

221,0 g (1,0 Mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan und 228,0 g (1,0 Mol) Maleinsäuredi-n-butylester werden analog Beispiel 1 umgesetzt. Die Viskosität der klaren, blaßgelben gefärbten Flüssigkeit beträgt ca. 30 mPa.s (23 °C). Die Basen-Titration ergibt ein Amin-Äquivalentgewicht von ca. 462 g (Theorie: 449 g).

Beispiel 4

45 N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäuredimethylester

179,0 g (1,0 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 144,0 g (1,0 Mol) Maleinsäuredimethylester werden analog Beispiel 2 umgesetzt. Die Viskosität der klaren, blaßgelben Flüssigkeit beträgt ca. 30 mPa.s (23 °C). Die Basen-Titration ergibt ein Amin-Äquivalentgewicht von ca. 331 g (Theorie: 323 g).

50 Beispiel 5

N-(3-Trimethoxysilylpropyl)asparaginsäurediethylester

179,0 g (1,0 Mol) 3-Aminopropyltrimethoxysilan und 172,0 g (1,0 Mol) Maleinsäurediethylester werden analog Beispiel 1 umgesetzt. Man erhält ein klares farbloses Produkt mit einer Viskosität von ca. 30 mPa.s (23 °C). Das durch Basen-Titration bestimmte Amin-Äquivalentgewicht beträgt ca. 359 (Theorie: 351 g).

Beispiel 6Herstellung eines Alkoxysilan-funktionellen Polyurethanprepolymers

- 5 1000 g eines durch Propoxylierung von Propylenglykol hergestellten Polyetherdiols der OH-Zahl 56 werden mit 174 g 2,4-Tolylendiisocyanat 6 Stunden bei 80 °C prepolymerisiert. Man erhält ein NCO-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 3,5 %.

- 10 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 380 g des Adduktes aus Maleinsäurediethylester und 3-Aminopropyltriethoxysilan aus Beispiel 1 bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur ist die Mischung frei von Isocyanatgruppen. Das erhaltene klare und farblose Produkt hat eine Viskosität von 30 000 mPa.s bei 23 °C.

Beispiel 7

- 15 Feuchtigkeitshärtung des Alkoxysilan-funktionellen PU-Prepolymers aus Beispiel 6

100 g des Produktes aus Beispiel 6 werden mit 0,5 g Dibutylzinndiacetat und 5 g 3-Aminopropyltriethoxysilan innig vermischt. Ein auf eine Glasplatte aufgerakelter Film (Schichtdicke 1 mm) härtet über Nacht zu einem opaken, elastischen Kunststoff.

Beispiel 8Herstellung eines Alkoxysilan-funktionellen Polyurethanprepolymers

- 25 2000 g eines Polyetherdiols der OH-Zahl 28, hergestellt durch Propoxylierung von Propylglykol und anschließende Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes (PO:EO-Gewichtsverhältnis = 85:15) werden mit 174 g eines Gemisches aus 80 Gew.-% 2,4-Tolylendiisocyanat und 20 Gew.-% 2,6-Tolylendiisocyanat 7 Stunden bei 80 °C prepolymerisiert. Man erhält ein NCO-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 1,8 %.

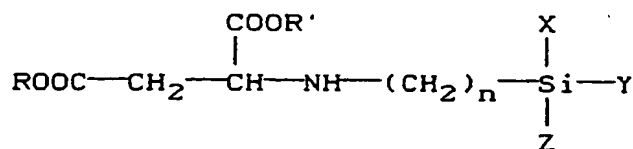
- 30 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 380 g des Adduktes aus Maleinsäuredimethylester und 3-Aminopropyltriethoxysilan aus Beispiel 2 bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren zugetropft. Nach einstündigem Nachrühren ist die Mischung frei von Isocyanatgruppen. Das erhaltene klare und farblose Produkt hat eine Viskosität von 28 000 mPa.s/23 °C.

Beispiel 9Feuchtigkeitshärtung des Alkoxysilan-funktionellen Polyurethanprepolymers aus Beispiel 8

- 40 100 g des Produktes aus Beispiel 8 werden mit 0,5 g Dibutylzinndiacetat, 5 g 3-Aminopropyltriethoxysilan und 5 g Methyltrimethoxysilan innig vermischt. Ein auf eine Glasplatte aufgerakelter Film (Schichtdicke 1 mm) härtet über Nacht zu einem opaken, elastischen Kunststoff.

Patentansprüche

- 45 1. Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisende Verbindungen der Formel



in welcher

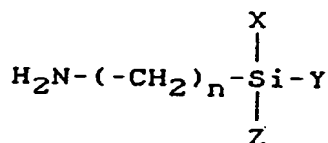
- 55 R und R' für gleiche oder verschiedene, unterhalb 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inerte organische Reste stehen,
X, Y und Z für gleiche oder verschiedene, unterhalb 100 °C gegenüber Isocyanatgruppen inerte organische Reste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste für

n eine Alkoxygruppe steht, und
für eine ganze Zahl von 2 bis 4 steht.

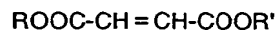
2. Verbindungen der Formel gemäß Anspruch 1, für welche
R und R' für gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen,
X für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
Y und Z für gleiche oder verschiedene Reste stehen und Alkyl- oder Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und
n für 3 steht.

3. Verbindungen der Formel gemäß Anspruch 1, für welche
R und R' jeweils für Methyl- oder Ethylreste,
X, Y und Z jeweils für Methoxyreste und
n für 3
stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man innerhalb des Temperaturbereichs von 0 bis 100°C äquimolare Mengen an Aminoalkylalkoxysilanen der Formel



und
Malein- oder Fumarsäureestern der Formel



zur Reaktion bringt, wobei
R, R', X, Y, Z und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R, R', X, Y, Z und n die in Anspruch 2 genannte Bedeutung haben.
6. Verfahren gemäß Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß R, R', X, Y, Z und n die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben.
7. Verwendung der Alkoxysilan- und Aminogruppen aufweisenden Verbindungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3 als Reaktionspartner für organische Polycyanate bei der Herstellung von Alkoxysilan- und Harnstoffgruppen aufweisenden Prepolymeren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 7241

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| A | US-A-3 033 815 (PIKE, R.M. ET AL.) * das ganze Dokument * --- | 1-6 | C07F7/18 C08G18/10 C08G18/28 |
| A | US-A-3 759 968 (BERGER, A. ET AL.) * das ganze Dokument * --- | 1 | |
| A | EP-A-0 264 022 (DOW CORNING CORPORATION) * das ganze Dokument * --- | 1 | |
| X | Datenbase CHEMLIST (prod. Chem. Abs. Service Columbus, OH. USA) * AN 155198; RN 94277-93-7: Diethyl-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-L-aspartat* & EINECS No.: 304-678-1 ----- | 1-3 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| | | | C07F C08G |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchesort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 5. Januar 1994 | Prüfer Rinkel, L |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 (12.12.1994) (POM/CT)

THIS PAGE BLANK (USPTO)